

報告番号	甲 第 11874号
------	------------

主 論 文 の 要 旨

論文題目 **Studies on New Self-assembled Structures Created
by ABC Linear Triblock Terpolymers with
Composition Distribution**

(組成分布を持つ線状 ABC 3 元ブロック共重合体
が作る新規構造に関する研究)

氏 名 浅井 裕介

論 文 内 容 の 要 旨

第 1 章：研究背景及び緒言

互いに非相溶な高分子成分の末端が共有結合で繋がれたブロック共重合体は、凝集状態において分子内相分離と自己集合の結果、メソスケールの規則正しい周期構造を形成する。この構造はミクロ相分離構造と呼ばれ、ブロック共重合体の分子特性に依存し、その周期長やモルフォロジーを変えることができる。ミクロ相分離構造は、板状(ラメラ)、共連続、棒状(シリンダー)、球状(スフェア)の 4 つを基本構造としており、分子の形態エントロピーと界面のエントルピーの兼ね合いによりその構造は決定される。その時、系は自発的に相分離界面上のあらゆる点で曲率を一定(平均曲率一定)にし、成分間の接触によるエントルピー損失を抑える。また平均曲率一定の界面により界面間距離の分布を小さくし、分子の形態エントロピーの損失を防ぐ。このような自由エネルギー上の制約のため、たとえ多元系共重合体であっても、得られるモルフォロジーは一般的に上記の 4 つの構造の組み合わせに限られる。この制約は、ブロック共重合体の材料としての可能性を制限する。

既存概念を超えた新規構造の発現は、高分子材料の発展において重要な役割を担うが、分子設計上の工夫が必要である。本論文ではその工夫の具体策として、「組成分布」に注目した。組成分布を導入すると、長さの異なる分子を同一ドメイン内に存在させることになり、分子に大きな摂動が与えられる。この摂動がドメイン形状ならびにその配列の変化に影響を及ぼすと、新規構造の創製が期待できる。以上の背景の下、本論文では総分子量が

一定で、両端鎖 A、C の組成のみが異なる ABC トリブロック共重合体をブレンドすることで、両端鎖に「組成分布」を導入した。そして、鎖長分布の程度ならびに分布の対称性を系統的に変化させ、得られる相分離構造を実空間、逆空間の両面から詳細に調査した。

第2章：実験

本章では、ブロック共重合体の合成手法とその分子特性評価ならびに凝集構造の評価手法について述べる。実験に用いた ABC トリブロック共重合体は polyisoprene (I)、polystyrene (S)、poly(2-vinylpyridine) (P) を構成成分としており、以下 ISP と呼称する。ISP はリビングアニオン重合法により合成した。合成した ISP の分子特性はゲル浸透クロマトグラフィー、核磁気共鳴法、膜浸透圧法によって評価した。凝集構造の評価に用いるブロック共重合体のバルク膜は、溶媒キャスト法により作製した。凝集構造評価は透過型電子顕微鏡(TEM)、TEM トモグラフィー、小角 X 線散乱(SAXS)、マイクロビーム SAXS(μ -SAXS)を相補的に用いて行った。

第3章：鎖長分布を持つ ABC 三元共重合体によるロッド状構造の創製

本章では、総分子量がおよそ一定で、中央鎖 S の分子量が等しく、両端鎖の長さだけが異なる一連の ISP トリブロック共重合体(Figure 1(a))を様々な比でブレンドし、相分離構造への両端鎖の組成分布の寄与を調べた。用いた ISP トリブロック共重合体は ISP-I-VI と表記する。ブレンド後にサンプルの体積分率が ISP-III と同じになるよう調節し、両端鎖につけられる組成分布の大きさのみが異なる。

分布が増大するにつれ、共連続構造から柱状構造への転移が確認された。最も組成分布の大きい ISP-I/ISP-V の二様ブレンドにおいて、一部で柱状構造が確認され、そのドメインの断面が角ばった形状をしていることがわかった。そこで、四角柱の単一構造を得るために、ISP-I よりも中央鎖 S の体積分率が大きな ISP-VI を新たに合成した。Figure 1 (a), (b) に ISP-V/ISPVI (1/1 mol) 二様ブレンドの TEM と SAXS の結果を示す。広範囲で四角柱構造の発現が見られ、SAXS パターンから正方充填様式であることが証明された。

この構造は、大きな鎖長差をもつ分子が個々の形態エントロピーを確保しようと、長い鎖と短い鎖がドメイン内で局在化したために発現したと考えられる。本研究から、二様ブレンドという極端な鎖長分布を持つ系から、既成概念では発現しえない平均曲率が一定でない界面をもつ構造の発現を確認した。

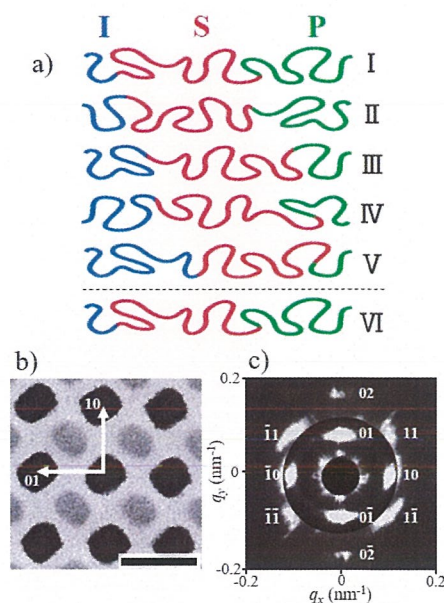


Figure 1. (a) Molecular design adopted in this study. (b) A TEM image of ISP-V/ISPVI. (Scale bar: 50 nm). (c) μ -SAXS diffraction pattern.

第 4 章：鎖長分布を持つ ABC 三元共重合体による新規充填様式を示す柱状構造の創製

本章では、総分子量が一定で、中央鎖 S の分子量が等しく、両端鎖の長さだけが大きく異なる ISP トリブロック共重合体 (ISP- α (M_n ;122kg/mol, $\phi_I/\phi_S/\phi_P=0.06:0.62:0.32$), ISP- β (M_n ;124kg/mol, $\phi_I/\phi_S/\phi_P=0.39:0.56:0.05$)) の二様ブレンドの相分離挙動を調べた。ISP- α と ISP- β を様々な比でブレンドした試料の TEM 像を Figure 2 に示す。図中の番号は ISP- α /ISP- β のブレンドモル比を示し、TEM 像は全て柱状構造の断面像を示している。(60/40)ブレンドでは、正方充填した四角柱構造が得られ、(48/52)と(40/60)から新規充填様式をもつ柱状構造が発現した。黒い I ドメインを赤い線で結び、Figure 2 の下図に示す疑似タイリングを形成すると、(48/52)と(40/60)では 5 角形と 3 角形で疑似タイリングされる特殊な構造を持つことが示された。

散乱法により各サンプルの周期性を評価したところ、(60/40)では一辺が 60 nm の正方形の単位格子を持つことが示された。(48/52)は、 μ -SAXS から 133 nm \times 120 nm ($\alpha=127^\circ$) の大きさをもつ六角形の単位格子を形成していることがわかり、更に(40/60)では、135 nm \times 295 nm

($\alpha=92^\circ$) の長方形格子を持つことが示された。これら散乱の結果は、TEM 像から見積もられる単位格子の形状・大きさとよく一致した。

このような、分子の長さが反映されるドメイン間距離よりも大きな長方形単位格子の発現は、他の物質系でも指摘されているように秩序性を保ちつつ周期性を失うという準結晶の発現過程と類似し、本研究で用いた試料の組成の近傍には準結晶構造が存在することを示唆している。

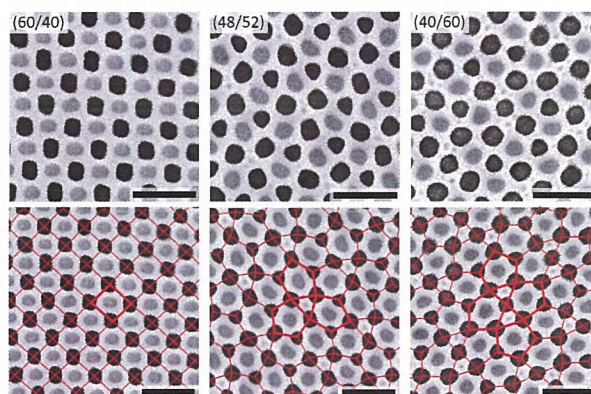


Figure 2. TEM images of the blend samples. The Scale bar represents 100 nm. The bottom images include the corresponding tiling patterns (red line) and unit lattices (black line).

第 5 章：鎖長分布を持つ ABC 三元共重合体による非対称正方充填柱状構造の創製

本章では、ISP トリブロック共重合体の二様ブレンドにおいて、中央鎖 S の分子量は一定であるが、I 鎖に 4 倍、P 鎖に 8 倍と非対称な鎖長差を導入した。ISP-X (M_n ;223kg/mol, $\phi_I/\phi_S/\phi_P=0.12:0.67:0.21$) と ISP-Y (M_n ;264kg/mol, $\phi_I/\phi_S/\phi_P=0.42:0.56:0.02$) を様々な比でブレンドし、相分離構造を観察した。サンプル名は ISP-X/ISP-Y のブレンドモル比で表している。

Figure 3 にブレンドサンプルの TEM 像を示す。全て柱状構造の断面像を示している。どのサンプルからも I と P が相互に正方充填した柱状構造の発現が確認されたが、ブレンド比に応じて、I と P のドメインサイズが大きく異なる非対称な正方充填を示した。また I の柱状ドメインの断面形状は単純な円形でなく、鎖長差の導入による分子の局在化を示唆した。

Blend(5/5), (4/6)に注目すると、I/I ドメイン間もしくは P/P ドメイン間に小さな球状 P ドメインが周期配列するほど数が増加した。つまり大きな鎖長差を導入した P 鎖では、ドメインの中では形態エントロピーの損失を解消できなくなり、単位格子中で分子を大きく局在化させ、結果として“二種の異なるドメインに分かれる”ことで、自由エネルギーの損失を解消したと考えられる。

このように鎖長差の導入は、“平均曲率が一定の相分離界面”ならびに“一種の分子種は均一なドメインを形成”するという既存概念を破った構造を生み出しており、さらなる新規構造の発現が期待できる。

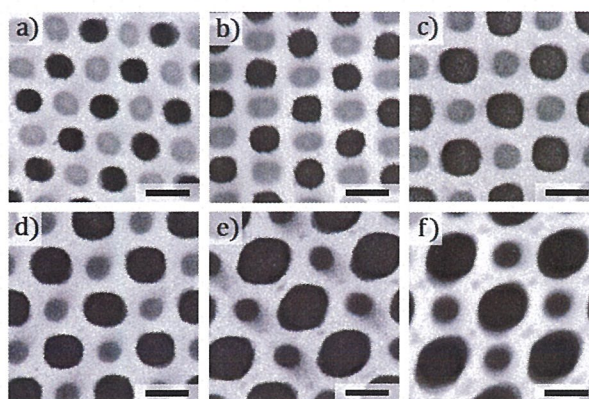


Figure 3. TEM images of the blend samples. (a) (9/1), (b) (8/2), (c) (7/3), (d) (6/4), (e) (5/5) and (f) (4/6). Scale bars represent 50nm.

第 6 章：鎖長分布を持つ ABC 三元共重合体によるダブルダイヤモンド構造の創製

本章では、鎖長差(組成分布)を導入したブレンド系を用いて、共連続構造領域での相挙動を調べた。これまでに知られる共連続構造は、3 次元周期をもち、その多くが 3 分岐部位を持つダブルジャイロイド(DG)構造であった。一方、4 分岐をもつダブルダイヤモンド(DD)構造の存在は知られてはいるものの、自由エネルギーでは不利な点が多く、その報告例はほとんどない。

DD 構造を発現させるには二つの制約を解消する必要がある。一つ目は平均曲率が一定でない相分離界面の形成である。これは 3~5 章に示したように、鎖長差の導入で達成できると考えられる。二つ目はより不均一なドメイン厚(4 分岐部位)を持たせるためのエントロピー損失の解消である。これも四角いドメインのように、長い鎖と短い鎖がドメイン内で局在化することにより解消できると考えられる。そこで、3~5 章で示した両端鎖のみに鎖長差(組成分布)をもつ ABC トリブロック共重合体のブレンドは、DD 構造の発現に有効であると考えた。

両端鎖に同程度の鎖長差を持ち、3~5 章で用いた ISP よりも S の体積分率が低い ISP トリブロック共重合体 (ISP-72 (M_n :136kg/mol, $\phi_I/\phi_S/\phi_P$ =0.09:0.42:0.49)、ISP-73 (M_n :146kg/mol, $\phi_I/\phi_S/\phi_P$ =0.51:0.40:0.09))の二様ブレンドを用意

した。様々なモル比でブレンドし、(5/5)~(1/9)のとき、TEM 像から DD 構造の発現が確認された。その内、(1/9)の TEM 像を Figure 4(a)に示す。SAXS からこの構造を支持する回折パターンが得られた。

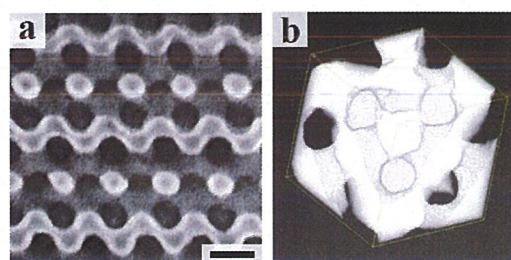


Figure 4. A TEM image (a) and a snapshot of 3D-reconstruction (b) of (1/9). Scale bar represents 50nm.

TEM トモグラフィー観察により、ダイヤモンド構造の 4 分岐の証明も行った。3 次元再構築像から 4 分岐部位の明確な証拠を得ることができ、DD 構造の発現を実空間、逆空間の両面から証明した。

第 7 章：総括

本論文では、組成分布を導入した ABC トリブロック共重合体による新規相分離構造の創製を実現した。各章の総括を以下に示す。

第 2 章では、ブロック共重合体の合成手法とその分子特性評価ならびに凝集構造の評価手法について述べた。

第 3 章では、総分子量が一定で、両端鎖 I と P の分子量が系統的に異なる ISP トリブロック共重合体をブレンドすることにより、組成分布が相分離構造に与える影響を調べた。分布が最も大きいときに四角柱構造を発見した。

第 4 章では、両端に大きな鎖長差(組成分布)をもつ ISP トリブロック共重合体の二様ブレンドから、そのブレンド比を変化させることで、特殊な充填様式をもつ柱状構造を発見した。この構造は、準結晶の近似結晶と見なすことができ、この試料の組成近傍に準結晶の存在を示唆した。

第 5 章では、両端鎖に異なる大きさの鎖長差を導入した ISP トリブロック共重合体二様ブレンドの相挙動を調査した。鎖長差の大きさに応じて、エントロピー損失の解消手段が異なる新規構造が生まれることが示された。

第 6 章では、3~5 章から得られた知見を元に、鎖長差をもつ ISP の二様ブレンドの系からダブルダイヤモンド構造を共連続構造領域で実現した。広い組成領域にダブルダイヤモンド構造が存在することを実空間、逆空間の両面から示した。